

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

## KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: **1020030086508 A**(43)Date of publication of application: **10.11.2003**(21)Application number: **1020030070059**

(71)Applicant:

**PHthalOS CO., LTD.**(22)Date of filing: **08.10.2003**

(72)Inventor:

**JUNG, GI SEOK  
KWON, JONG HO  
PARK, SEONG SU  
SHIN, JUN SIK  
SON, U HO  
SONG, SEUNG UK**

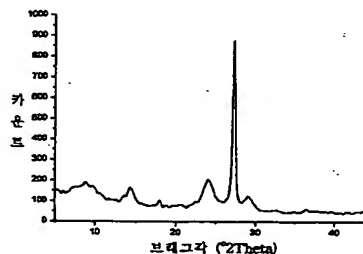
(51)Int. Cl.

**G03G 5/04**

**(54) METHOD FOR PREPARING OXYTITANIUM PHTHALOCYANINE CHARGE-GENERATING MATERIAL, AND NOVEL CRYSTALLINE OXYTITANIUM PHTHALOCYANINE CHARGE-GENERATING MATERIAL OBTAINED THEREFROM**

**(57) Abstract:**

PURPOSE: Provided is a method for preparing a high quality oxytitanium phthalocyanine charge-generating material used in a photoconductor, from a cheap and easily handled starting material.



CONSTITUTION: The method for preparing an oxytitanium phthalocyanine charge-generating material comprises the steps of: mixing sulfuric acid having the concentration of 0-100 wt% with an oxytitanium phthalocyanine crude material in the ratio of 100:1-1:1; grinding the mixture homogeneously in a wet grinding device by means of a zirconia bead or a glass bead as a grinding medium at -20 to 60 deg.C for 0.1-24 hours; and separating and removing the grinding medium from the ground product using a solvent. Particularly, the solvent is selected from the group consisting of an aliphatic alcohol, an aromatic alcohol, a ketone and a mixture thereof.

&amp;copy; KIPO 2004

**Legal Status**

Date of request for an examination (20031008)

Notification date of refusal decision ( )

Final disposal of an application (application)

Date of final disposal of an application ( )

Patent registration number ( )

Date of registration ( )

Number of opposition against the grant of a patent ( )

Date of opposition against the grant of a patent ( )

Number of trial against decision to refuse ( )

Date of requesting trial against decision to refuse ( )

Date of extinction of right ( )

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: **1020030086508 A**

(43)Date of publication of application: **10.11.2003**

(21)Application number: **1020030070059**

(22)Date of filing: **08.10.2003**

(71)Applicant:

**PTHALOS CO., LTD.**

(72)Inventor:

**JUNG, GI SEOK  
KWON, JONG HO  
PARK, SEONG SU  
SHIN, JUN SIK  
SON, U HO  
SONG, SEUNG UK**

(51)Int. Cl

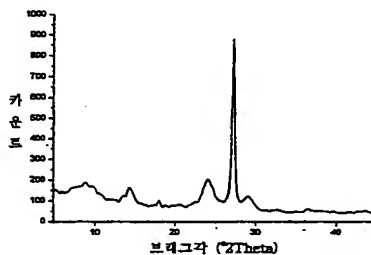
**G03G 5/04**

**(54) METHOD FOR PREPARING OXYTITANIUM PHTHALOCYANINE CHARGE-GENERATING MATERIAL, AND NOVEL CRYSTALLINE OXYTITANIUM PHTHALOCYANINE CHARGE-GENERATING MATERIAL OBTAINED THEREFROM**

**(57) Abstract:**

PURPOSE: Provided is a method for preparing a high quality oxytitanium phthalocyanine charge-generating material used in a photoconductor, from a cheap and easily handled starting material.

CONSTITUTION: The method for preparing an oxytitanium phthalocyanine charge-generating material comprises the steps of: mixing sulfuric acid having the concentration of 0-100 wt% with an oxytitanium phthalocyanine crude material in the ratio of 100:1-1:1; grinding the mixture homogeneously in a wet grinding device by means of a zirconia bead or a glass bead as a grinding medium at -20 to 60 deg.C for 0.1-24 hours; and separating and removing the grinding medium from the ground product using a solvent. Particularly, the solvent is selected from the group consisting of an aliphatic alcohol, an aromatic alcohol, a ketone and a mixture thereof.



&copy; KIPO 2004

**Legal Status**

Date of request for an examination (20031008)

Notification date of refusal decision ( )

Final disposal of an application (application)

Date of final disposal of an application ( )

Patent registration number ( )

- Date of registration ( )
- Number of opposition against the grant of a patent ( )
- Date of opposition against the grant of a patent ( )
- Number of trial against decision to refuse ( )
- Date of requesting trial against decision to refuse ( )
- Date of extinction of right ( )

# (19)대한민국특허청(KR)

## (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
G03G 5/04

(11) 공개번호 특2003-0086508  
(43) 공개일자 2003년11월10일

(21) 출원번호 10-2003-0070059  
(22) 출원일자 2003년10월08일

(71) 출원인 (주)프탈로스  
부산광역시 남구 용당동 부경대학교용당캠퍼스 부경기술사업단 508호

(72) 발명자 권중호  
부산광역시해운대구좌동1412동부아파트106동401호

정기석  
부산광역시남구대연1동871-18대동빌라4차102호

손우호  
부산광역시남구대연1동876-13명진프라임빌701호

박성수  
부산광역시남구용호동176-30엘지메트로시티129동302호

신준식  
부산광역시부산진구당감4동731-9

송승욱  
부산광역시부산진구가야3동212-4

(74) 대리인 특허법인씨엔에스

심사청구 : 있음

(54) 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질의 제조방법 및이로부터 제조된 새로운 결정형의 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질

### 요약

본 발명은 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질의 제조방법 및 이로부터 제조된 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질에 관한 것으로, 30-100중량%의 농도를 갖는 황산과 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드를 100:1 ~ 1:1의 비율로 혼합하고, 분쇄매체로 지르코니아비드 혹은 유리비드를 이용하여 습식 분쇄장치에서 -20 ~ 60℃, 0.1-24시간동안 균질하게 분쇄한 후, 용매를 이용하여 분쇄물로부터 상기 분쇄매체를 분리제거하는 것을 특징으로 하는 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질의 제조방법 및 이로부터 제조된 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질이 제공된다.

본 발명에 의하면 고가이면서 다루기 힘든 트리플루오로아세트산이나 펜타플루오로프로피온산 등을 사용하지 않고도 고품질의 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 제조할 수 있다.

대표도

도 2

색인어

옥시티타늄 프탈로시아닌, 황산, 습식 분쇄장치, 전하발생물질, 유기광전도체

명세서

도면의 간단한 설명

도 1- 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드의 X-선 회절 패턴

도 2- 실시예 1에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴

도 3- 실시예 2에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴

도 4- 실시예 3에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴

도 5- 비교예 1에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴

도 6- 비교예 2에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴

도 7- 비교예 3에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴

도 8- 비교예 4에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴

도 9- 비교예 5에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴

도 10- 옥시티타늄 프탈로시아닌의 전기적 특성을 측정하기 위해 본 발명에서 사용된 광전도체 드럼의 단면도

\*도면의 주요 부호에 대한 설명

1 -- 산화막처리된 알루미늄 드럼

2 -- 전하발생층

3 -- 전하수송층

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 황산을 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드와 적절히 혼합하고 습식 분쇄장치를 이용하여 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 제조하는 방법 및 이로부터 제조된 새로운 결정형의 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질에 관한 것이다.

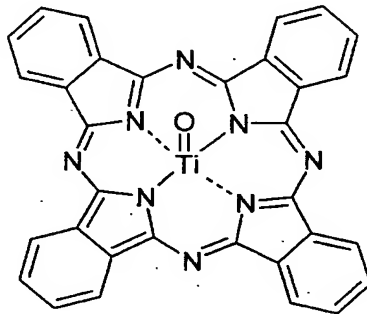
가시광선영역에서 높은 감광성을 갖는 광전도체들은 복사기, 프린터 등에 광범위하게 사용되고 있다. 이러한 광전도체로는 셀레늄, 산화아연, 황화카드뮴 및 다른 무기 전하발생물질을 주성분으로 하는 감광층을 전도성 지지체위에 도포한 것이 널리 사용되어왔다. 그러나, 이러한 무기 전하발생물질은 감광성, 열적 안정성, 내수성, 내구성 및 복사기나 프린터용으로서 요구되는 다른 물성에 있어서 만족스럽지 못하였다. 예를 들면, 황화카드뮴을 사용한 광전도체는 내수성 및 내구성에 있어서 열등하였고 산화아연을 사용한 광전도체 역시 내구성에 문제가 있었다. 또한 셀레늄 및 황화카드뮴을 사용한 광전도체들은 이들의 제조 및 취급에 제한이 따르는 단점이 있다.

이러한 무기 전하발생물질의 문제점을 해결하기 위해 다양한 유기 전하발생물질들이 연구되고 있다. 여러 가지 유기

전하발생물질들 중에서 옥시티타늄 프탈로시아닌이 높은 감광성, 우수한 내구성, 뛰어난 열적 안정성 등으로 인해 널리 사용되고 있다.

옥시티타늄 프탈로시아닌은 주로 1,2-디시아노벤젠이나 1,3-다이미노이소인돌린을 주원료로하고 티타늄원으로는 사염화티탄이나 테트라알콕시티탄을 사용하여 N-메틸피롤리돈이나 1-클로로나프탈렌 혹은 퀴놀린 용매하에서 160-200℃에서 6-12시간동안 반응시킨 후, 정제공정을 거쳐 합성되며 이렇게 합성된 상태를 크루드 상태라고 한다. 일본 특허 제62-256865호에서는 1,2-디시아노벤젠과 사염화티탄을 사용하는 방법을, 미국 특허 제4,971,877호에서는 1,3-다이미노이소인돌린과 테트라알콕시티탄을 사용하는 방법을, 일본 논문 Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 1001-1005, 1995에서는 1,2-디시아노벤젠과 테트라부톡시티탄을 사용하는 방법을 기술하고 있다. 이렇게 얻어진 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드는 입자가 크며 전자사진 특성 또한 나빠서 전하발생물질로서 사용될 수 없다. 따라서 적절한 후처리 가공공정을 거쳐야만 높은 감광성을 갖는 전하발생물질로서 사용될 수 있다. 옥시티타늄 프탈로시아닌의 구조식은 다음의 화학식 1과 같다.

화학식 1



미국 특허 제 5,164,493호에는 합성된 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드를 트리플루오로아세트산과 디클로로메탄의 혼합용액에 녹인 후 메탄올과 물의 혼합용액에서 재결정시키는 방법으로 브래그각  $7.2 \pm 0.2^\circ$ ,  $8.9 \pm 0.2^\circ$ ,  $14.3 \pm 0.2^\circ$ ,  $18.0 \pm 0.2^\circ$ ,  $23.9 \pm 0.2^\circ$ ,  $25.6 \pm 0.2^\circ$ ,  $27.3 \pm 0.2^\circ$ ,  $28.8 \pm 0.2^\circ$ ,  $29.4 \pm 0.2^\circ$  및  $36.4 \pm 0.2^\circ$  에서 X-선 회절 특성 피크를 가지는 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 제조하는 방법을 기술하고 있다. 그러나, 이 공정은 트리플루오로아세트산을 사용하므로 다량의 유해가스가 발생하며 다루기 힘든 공정단계를 포함하고 있을 뿐만 아니라 트리플루오로아세트산은 가격이 비싸 생산 단가가 높은 단점이 있다.

미국 특허 제 5,252,417호에는 트리플루오로아세트산보다 훨씬 가격이 저렴한 진한 황산을 사용하여 브래그각  $7.2 \pm 0.2^\circ$ ,  $9.1 \pm 0.2^\circ$ ,  $11.2 \pm 0.2^\circ$ ,  $13.5 \pm 0.2^\circ$ ,  $14.4 \pm 0.2^\circ$ ,  $24.0 \pm 0.2^\circ$ ,  $27.2 \pm 0.2^\circ$  및  $28.8 \pm 0.2^\circ$  에서 X-선 특성 피크를 가지는 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 제조하는 방법이 기술되어 있는데 이 방법에서는 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드를 과량의 진한 황산 - 크루드 양 대비 약 30~50배를 사용하여 녹인 후 메탄올을 물과 혼합한 용액에서 재결정시킨다. 이 방법은 과량의 황산을 사용하기 때문에 중화비용이 많이 소요되며 또한 상온 이하에서 크루드를 녹여야 하므로 점도의 상승으로 인해 황산의 사용량을 줄이는데는 한계가 있다.

미국 특허 제 5,786,121호에는 펜타플루오로프로피온산과 할로젠화알칸 혹은 할로젠화방향족 화합물을 혼합한 혼합용액에 지방족 술폰산이나 방향족 술폰산을 첨가제로 부가한 후 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드를 용해시키고 물과 메탄올의 혼합용액에서 재결정시켜서 전하발생물질에 적합한 옥시티타늄 프탈로시아닌을 제조하는 방법이 기술되어 있다. 이 방법에서는 펜타플루오로프로피온산을 사용하므로 트리플루오로아세트산을 사용하는 공정에 비해 훨씬 많은 유해 가스가 발생하고 다루기 힘든 원료를 사용하며 가격 또한 비싸므로 생산 단가가 높을 뿐만 아니라 공정의 위험성도 매우 높다.

따라서, 전하발생물질용 옥시티타늄 프탈로시아닌을 제조하는데 있어서, 트리플루오로아세트산이나 펜타플루오로프로피온산 등과 같은 고가이면서 다루기 힘든 물질을 사용하지 않고 보다 저렴하면서 다루기 쉬운 물질을 사용하여 고품질의 전하발생물질로서 사용될 수 있는 옥시티타늄 프탈로시아닌 제조방법이 요구된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명의 목적은 저가이면서 다루기 쉬운 물질을 이용하여 고품질의 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 제조할 수 있는 방법을 제공하려는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 상기 방법으로부터 제조된 고품질의 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 제공하려는데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 사용하여 제조된 광전도체를 제공하려는데 있다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명의 일견지에 의하면, 30-100중량%의 농도를 갖는 황산과 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드를 100:1 ~ 1:1의 비율로 혼합하고, 분쇄매체로 지르코니아비드 혹은 유리비드를 이용하여 습식 분쇄장치에서 -20 ~ 60℃, 0.1-24시간동안 균질하게 분쇄한 후, 용매를 이용하여 분쇄물로부터 상기 분쇄매체를 분리제거하는 것을 특징으로 하는 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질의 제조방법이 제공된다.

본 발명의 다른 견지에 의하면, 상기 방법으로부터 제조된 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질이 제공된다.

본 발명의 또 다른 견지에 의하면, 상기 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 사용하여 제조된 광전도체가 제공된다.

이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 황산과 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드의 혼합물을 지르코니아비드나 유리비드와 같은 분쇄매체를 이용하여 습식 분쇄장치에서 분쇄하고 용매를 이용하여 그 분쇄물로부터 상기 분쇄매체를 분리 제거하여 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 제조한다.

본 발명에 사용되는 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드는 일반적으로 이 기술분야에 알려진 방법에 의해 제조된 것일 수 있다. 예를들어, 1,2-디시아노벤젠이나 1,3-디이미노이소인돌린을 주원료로하고 티타늄원으로는 사염화티탄이나 테트라알콕시티탄을 사용하여 N-메틸피롤리돈이나 1-클로로나프탈렌 혹은 퀴놀린 용매하에서 160-200℃에서 6-12시간동안 반응시킨 후, 정제공정을 거쳐 합성된 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드가 사용될 수 있다. 도 1에 본 발명에 사용된 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드의 X-선 회절 패턴을 나타내었다.

황산과 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드는 100:1 ~ 1:1의 비율로 혼합한다. 이때 황산은 30-100중량%의 농도를 갖는 것을 사용한다. 만일 황산의 농도가 30중량%미만이거나 황산에 비해 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드의 혼합비가 1:1 보다 많을 경우에는 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드가 황산에 잘 녹지 않고 서로 덩어리지는 문제점이 발생할 수 있다. 바람직하게 황산은 50-80중량%의 농도를 갖고 황산과 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드의 혼합비는 50:1 ~ 10:1인 것을 사용한다.

습식 분쇄장치는 아트리티, 샌드밀 또는 펄밀과 같은 교반형 습식분쇄기, 레드데빌과 같은 분산기, 볼밀 또는 진동밀을 사용한다.

분쇄시 분쇄매체로는 지르코니아비드 혹은 유리비드를 사용한다. 또한 분쇄 시 온도는 -20 ~ 60℃로 한다. 만일 분쇄시 온도가 -20℃ 미만이거나 60℃를 넘는 경우에는 옥시티타늄 프탈로시아닌이 황산에 잘 녹지 않고 서로 덩어리거나 분해되는 문제가 발생할 수 있다. 바람직하게는 0 ~ 25℃의 온도에서 행한다. 이때 분쇄 시간은 0.1-24시간으로 한다. 이러한 범위의 시간동안 분쇄해야 황산과 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드가 충분히 균질하게 분쇄된다. 바람직하게는 3-5시간동안 분쇄한다.

분쇄가 완료된 후 분쇄물로부터 분쇄매체의 분리제거는 용매를 이용하여 행해진다. 예를들어, 분쇄물에 용매를 1:4 비율로 첨가하여 분쇄물을 녹이고 그 슬러리를 여과한 다음 세척한 후 40-80℃에서 3-20시간동안 건조하여 이루어진다. 이때 세척은 슬러리 여액의 pH가 중성(약 최소 pH 7.0)이 될 때까지 진행하는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용되는 용매는 물, 메탄올 및 에탄올 등과 같은 지방족 알코올류, 벤질알코올 및 페놀과 같은 방향족 알코올류, 아세톤, 메틸에틸케톤 및 테트라하이드로퓨란 등과 같은 케톤류 또는 이들의 혼합물이 바람직하다.

이와 같이 본 발명의 방법으로 제조된 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 브래그각  $6.8 \pm 0.2^\circ$  에서  $10.0 \pm 0.2^\circ$  사이에 폭넓은 피크가 나타나고 특히  $8.8 \pm 0.2^\circ$  에서 정점을 이루며 이외에도  $14.2 \pm 0.2^\circ$ ,  $24.0 \pm 0.2^\circ$  및  $27.2$



$\pm 0.2^\circ$  에서 X-선 회절 특성 피크를 가지거나 또는 브래그각  $7.2 \pm 0.2^\circ$ ,  $9.2 \pm 0.2^\circ$ ,  $10.0 \pm 0.2^\circ$ ,  $11.3 \pm 0.2^\circ$ ,  $13.7 \pm 0.2^\circ$ ,  $17.8 \pm 0.2^\circ$ ,  $18.5 \pm 0.2^\circ$ ,  $23.0 \pm 0.2^\circ$ ,  $24.8 \pm 0.2^\circ$ ,  $27.2 \pm 0.2^\circ$  및  $28.8 \pm 0.2^\circ$  에서 X-선 회절 특성 피크를 갖거나 또는 브래그각  $7.5 \pm 0.2^\circ$ ,  $11.4 \pm 0.2^\circ$ ,  $13.7 \pm 0.2^\circ$ ,  $14.8 \pm 0.2^\circ$ ,  $18.0 \pm 0.2^\circ$ ,  $18.8 \pm 0.2^\circ$ ,  $23.0 \pm 0.2^\circ$ ,  $25.1 \pm 0.2^\circ$ ,  $27.2 \pm 0.2^\circ$  및  $28.8 \pm 0.2^\circ$  에서 X-선 회절 특성 피크를 갖는다. 특히 상기 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질은 브래그각  $27.2 \pm 0.2^\circ$  에서 가장 강한 X-선 회절 특성 피크를 갖는다. 상기 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질은 광전도체, 특히 유기광전도체를 제조하는데 유용하게 사용될 수 있다.

이하에서 본 발명을 실시예와 비교예를 통하여 더욱 상세히 설명하나 본 발명이 이들 예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

#### 실시예 1

0.5궤턴의 아트리터 분쇄용기(Union Process, USA)에 지르코니아비드 720 ml를 넣고, 70중량%의 농도를 갖는 황산 300 ml와 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드 50g을 상기 분쇄용기에 투입하였다. 그 다음 분쇄용기의 온도를 상온 이하로 유지하면서 5시간동안 분쇄하였다. 분쇄완료후, 분쇄물에 물 2000 ml를 첨가하여 회석시킨 다음 지르코니아비드를 분리하였다. 지르코니아비드를 분리한 후 남은 슬러리를 여과하고 물을 이용하여 여액의 pH가 중성이 될때까지 세척하였다. 세척완료된 옥시티타늄 프탈로시아닌을  $60^\circ\text{C}$ 의 건조기에서 건조하여 48.8g의 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 얻었다. 이렇게 얻어진 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절패턴을 [도 2]에 나타내었다.

옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴은 다음과 같은 조건하에서 측정하였다.

X-선 전구: Cu

Cu K-알파 파장(A): 1.54056

전압(kV): 40.0

전류(mA): 100.0

출발 각( $^\circ$  2Theta): 5.00

정지 각( $^\circ$  2Theta): 45.00

스텝 각( $^\circ$  2Theta): 0.020

#### 실시예 2

실시예 1에서 지르코니아비드 분리시 용매로서 물대신 물과 메탄올의 1:1 혼합용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 얻었다. 건조 후 48.4g의 옥시티타늄 프탈로시아닌을 얻었으며 그 X-선 회절패턴을 [도 3]에 나타내었다.

#### 실시예 3

실시예 1에서 지르코니아비드 분리시 용매로서 물대신 물과 메탄올의 7:3 혼합용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 얻었다. 건조 후 48.5g의 옥시티타늄 프탈로시아닌을 얻었으며 그 X-선 회절패턴을 [도 4]에 나타내었다.

#### 비교예 1

비이커에 70중량%의 농도를 갖는 황산 300 ml를 넣고 자석교반기를 이용하여 교반하면서 온도를  $10^\circ\text{C}$  이하로 유지하였다. 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드 50g을 온도를 유지하면서 투입한 후 5시간동안 교반하였다. 교반이 완료된 후, 온도를  $10^\circ\text{C}$  이하로 유지하면서 물 2000 ml를 부가하여 회석시킨 후 여과하였다. 여과가 완료된 후, 물로 여액의 pH가 중성(적어도 pH 7.0)이 될 때까지 세척한 다음  $60^\circ\text{C}$ 의 건조기에서 건조하였다. 건조 후 48.7g의 옥시티타늄 프탈로시아닌을 얻었으며 그 X-선 회절패턴을 [도 5]에 나타내었다.

#### 비교예 2

비교예 1에서 물 대신 물과 메탄올의 1:1 혼합용액을 사용한 것 외에는 비교예 1과 동일하게 실시하였다. 건조 후 48.6g의 옥시타늄 프탈로시아닌을 얻었으며 그 X-선 회절패턴을 [도 6]에 나타내었다.

#### 비교예 3

비교예 1에서 물 대신 물과 메탄올의 7:3 혼합용액을 사용한 것 외에는 비교예 1과 동일하게 실시하였다. 건조 후 48.6g의 옥시타늄 프탈로시아닌을 얻었으며 그 X-선 회절패턴을 [도 7]에 나타내었다.

#### 비교예 4

옥시타늄 프탈로시아닌 크루드 10g을 트리플루오로아세트산 20ml와 디클로로메탄 80ml의 혼합용액에 녹이고 15분간 교반하였다. 교반이 완료된 후 메탄올 500ml과 물 500ml의 혼합용액에 부가한 후 실온에서 45분간 교반하고 25분간 방치하였다. 방치 후 상등액을 제거하고 메탄올 400ml을 부가한 후 실온에서 1시간동안 교반하였다. 교반이 끝난 슬러리를 여과하고 메탄올로 20ml씩 2회 세척하고 물로 20ml씩 2회 세척한 후 다시 물 100ml로 세척하고 메탄올 40ml로 세척하였다. 60℃의 건조기에서 건조한 후 9.6g의 옥시타늄 프탈로시아닌을 얻었으며 그 X-선 회절패턴을 [도 8]에 나타내었다.

#### 비교예 5

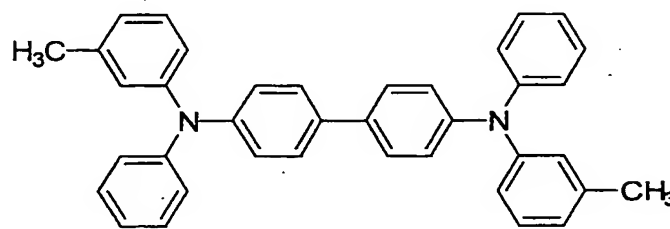
옥시타늄 프탈로시아닌 크루드 10g을 96%황산 500g에 5℃이하로 온도를 유지하면서 녹인 후 2시간동안 온도를 유지하면서 교반하였다. 교반이 끝난 황산 용액을 물 2,000g과 메탄올 2,000g의 혼합용액에 온도를 20℃이하로 유지하면서 부가하고 온도를 유지하면서 15분간 교반하였다. 교반이 끝나면 여과를 하고 메탄올, 1%암모니아수 순으로 세척을 한 후 물로서 여액의 pH가 중성(적어도 pH 7.0)이 될 때까지 세척하였다. 건조기에서 건조한 후 9.5g의 옥시타늄 프탈로시아닌을 얻었으며 그 X-선 회절패턴을 [도 9]에 나타내었다.

#### 시험 1

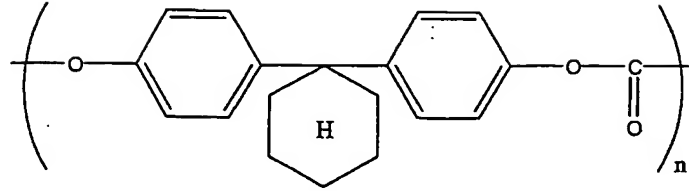
실시예 1에서 얻어진 옥시타늄 프탈로시아닌 2.0g을 폴리비닐부틸알 1.0g, 테트라하이드로푸란 40g, 지름 1mm인 유리구 110g과 함께 도료분산기에서 5시간동안 분산시킨 후 테트라하이드로푸란 150g을 추가하여 10분간 추가 분산하여 전하발생층 코팅액을 준비하였다. 산화막처리된 알루미늄 드럼의 표면에 준비된 전하발생층 코팅액을 0.2 $\mu$ m 두께로 코팅한 후 120℃의 건조기에서 5분간 건조하였다.

200g의 모노클로로벤젠에 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐벤지딘(화학식 2) 25g과 폴리(4,4'-시클로헥실리텐 디페닐렌 카보네이트)(화학식 3) 25g을 각각 녹여 전하수송층 코팅액을 준비하였다.

화학식 2



화학식 3



준비된 전하수송층 코팅액은 전하발생층이 코팅된 알루미늄드럼에 다시 코팅하여 120 의 건조기에서 30분간 건조하여 20 $\mu$ m의 전하수송층이 형성되도록 하여 광전도 드럼을 제조하였다.

상기와 같이 준비된 광전도 드럼의 전자사진 특성들은 하기와 같은 항목들을 분석기 PDT-2000 (Quality Engineering Associates Inc, USA)을 사용하여 측정하였으며 그 결과는 아래 [표 1]에 나타내었다.

1)초기표면전위 (VDDP)

광전도 드럼을 -6.0kV의 코로나 대전기를 이용하여 대전시켰을 때 광전도 드럼 표면에 발생된 전위를 측정하였다.

2)암감쇠 (DD5)

광전도 드럼의 표면을 -700V로 대전시킨 후 3초 후(DD5) 드럼 표면의 전위 변화를 측정하고 초기표면전위에 대한 백분율로 표시하였다.

$$\text{즉, DD5} = (\text{3초 후 표면전위/초기표면전위}) \times 100 (\%)$$

3)감도(E50%)

광전도 드럼의 표면을 -700V로 대전시킨 후 파장이 780nm인 단색광에 드럼 표면을 노출시켰을 때 드럼 표면의 전위가 초기 드럼 표면의 전위의 50%에 해당하는 전위로 되기 위해 필요한 단색광의 세기를 측정하였다.

4)최충전위(VF)

드럼표면을 -700V로 대전시킨 후 파장이 780nm이고 세기가 13 J/cm<sup>2</sup>인 단색광에 노출시켰을 때 표면전위를 측정하였다.

시험 2 ~ 3

실시에 2 ~ 3에서 얻어진 옥시타늄 프탈로시아닌을 사용한 것 외에는 시험 1과 동일하게 실시하였으며 그 결과는 아래 [표 1]에 나타내었다.

시험 4 ~ 8

비교예 1 ~ 5에서 얻어진 옥시타늄 프탈로시아닌을 사용한 것 외에는 시험 1과 동일하게 실시하였으며 그 결과는 아래 [표 1]에 나타내었다.

[표 1] 전자사진 특성 측정 결과

시험	전하발생물질	VDDP (V)	DD5 (%)	E50% ( J/cm <sup>2</sup> )	VF (V)
1	실시예 1	-666	92.0	0.101	-64
2	실시예 2	-682	90.2	0.108	-49
3	실시예 3	-674	90.6	0.111	-54
4	비교예 1*	-502	70.1	0.508	-108

5	비교예 2	-602	79.1	0.378	-66
6	비교예 3	-619	81.2	0.412	-74
7	비교예 4	-600	62.0	0.130	-46
8	비교예 5	-627	75.1	0.185	-108

\* 전자사진 특성 측정시 드럼 표면전위가 -700V까지 대전되지 않아서 코로나 대전기의 전압을 7.45kV로 설정하여 측정하였음.

#### 발명의 효과

이상에서 상술한 바와 같이 본 발명은 황산과 습식분쇄기를 결합하여 사용함으로써 황산의 농도를 낮추었을 뿐 아니라 황산의 사용량 또한 현저히 감소시켰으므로 공정 중에 발생하는 폐 황산의 중화비용을 획기적으로 줄일 수 있게 한다. 아울러 비싸고 다루기 힘든 트리플루오로아세트산이나 펜타플루오로프로피온산 등을 사용하지 않고도 고품질의 옥시타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 제조할 수 있도록 한다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

30-100중량%의 농도를 갖는 황산과 옥시타늄 프탈로시아닌 크루드를 100:1 ~ 1:1의 비율로 혼합하고, 분쇄매체로 지르코니아비드 혹은 유리비드를 이용하여 습식 분쇄장치에서 -20 ~ 60℃, 0.1-24시간동안 균질하게 분쇄한 후, 용매를 이용하여 분쇄물로부터 상기 분쇄매체를 분리제거하는 것을 특징으로 하는 옥시타늄 프탈로시아닌 전하발생물질의 제조방법.

##### 청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 옥시타늄 프탈로시아닌 크루드는 1,2-디시아노벤젠이나 1,3-디이미노이소인돌린을 주원료로 하고 티타늄원으로는 사염화티탄이나 테트라알콕시티탄을 사용하여 N-메틸피롤리돈이나 1-클로로나프탈렌 혹은 퀴놀린 용매하에서 160-200℃에서 6-12시간동안 반응시킨 후, 정제공정을 거쳐 합성된 것임을 특징으로 하는 방법.

##### 청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 황산은 30-100중량%의 농도를 갖는 것임을 특징으로 하는 방법.

##### 청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 혼합 및 분쇄는 -20-60℃의 온도에서 이루어짐을 특징으로 하는 방법.

##### 청구항 5.

제 1항에 있어서, 상기 혼합 및 분쇄는 0.1-24시간동안 이루어짐을 특징으로 하는 방법.

##### 청구항 6.

제 1항에 있어서, 상기 습식 분쇄장치는 아트리티, 샌드밀 또는 펄밀과 같은 교반형 습식분쇄기, 레드데빌과 같은 분산기, 볼밀 또는 진동밀인 것을 특징으로 하는 방법.

##### 청구항 7.

제 1항에 있어서, 용매를 이용한 분쇄물로부터 분쇄매체의 제거는 분쇄물에 용매를 1:4 비율로 첨가하여 분쇄물을 분산시키고 그 슬러리를 여과한 다음 상기 용매로 세정한 후 40-80℃에서 3-20시간동안 건조하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

##### 청구항 8.

제 1항 또는 7항에 있어서, 상기 용매는 물, 메탄올 및 에탄올로 이루어진 지방족 알코올류, 벤질알코올 및 페놀로 이루어진 방향족 알코올류, 아세톤, 메틸에틸케톤 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 케톤류 또는 이들의 혼합물 중에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제 1항의 방법에 의해 제조되며, 브래그각  $6.8 \pm 0.2^\circ$  에서  $10.0 \pm 0.2^\circ$  사이에 폭넓은 피크가 나타나고 특히  $8.8 \pm 0.2^\circ$  에서 정점을 이루며 이외에도  $14.2 \pm 0.2^\circ$ ,  $24.0 \pm 0.2^\circ$  및  $27.2 \pm 0.2^\circ$  에서 X-선 회절 특성 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질.

청구항 10.

제 1항의 방법에 의해 제조되며, 브래그각  $7.2 \pm 0.2^\circ$ ,  $9.2 \pm 0.2^\circ$ ,  $10.0 \pm 0.2^\circ$ ,  $11.3 \pm 0.2^\circ$ ,  $13.7 \pm 0.2^\circ$ ,  $17.8 \pm 0.2^\circ$ ,  $18.5 \pm 0.2^\circ$ ,  $23.0 \pm 0.2^\circ$ ,  $24.8 \pm 0.2^\circ$ ,  $27.2 \pm 0.2^\circ$  및  $28.8 \pm 0.2^\circ$  에서 X-선 회절 특성 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질.

청구항 11.

제 1항의 방법에 의해 제조되며, 브래그각  $7.5 \pm 0.2^\circ$ ,  $11.4 \pm 0.2^\circ$ ,  $13.7 \pm 0.2^\circ$ ,  $14.8 \pm 0.2^\circ$ ,  $18.0 \pm 0.2^\circ$ ,  $18.8 \pm 0.2^\circ$ ,  $23.0 \pm 0.2^\circ$ ,  $25.1 \pm 0.2^\circ$ ,  $27.2 \pm 0.2^\circ$  및  $28.8 \pm 0.2^\circ$  에서 X-선 회절 특성 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질.

청구항 12.

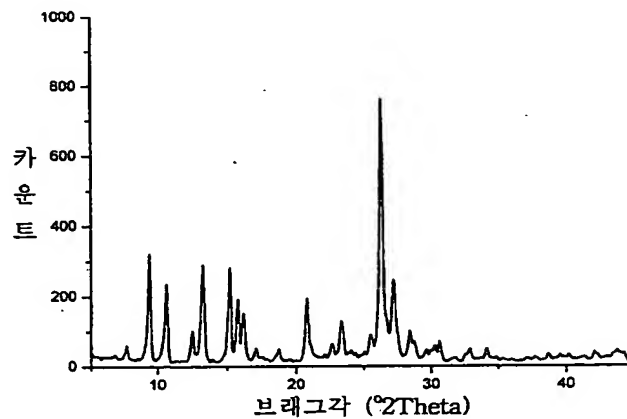
제 9항 내지 11항중 어느 한항에 있어서, 브래그각  $27.2 \pm 0.2^\circ$  에서 가장 강한 X-선 회절 특성 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질.

청구항 13.

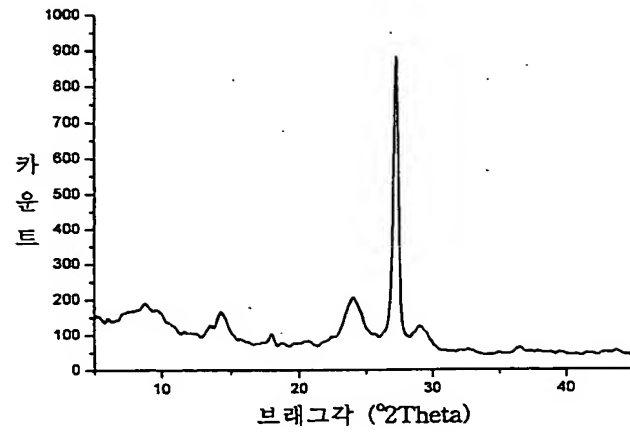
제 9항 내지 11항중 어느 한항의 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 사용하여 제조된 광전도체.

도면

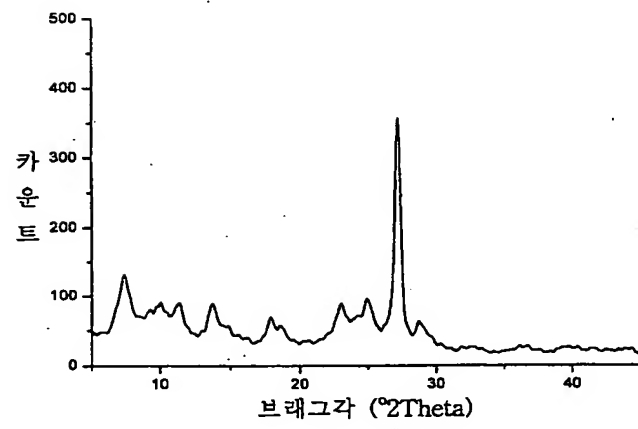
도면1



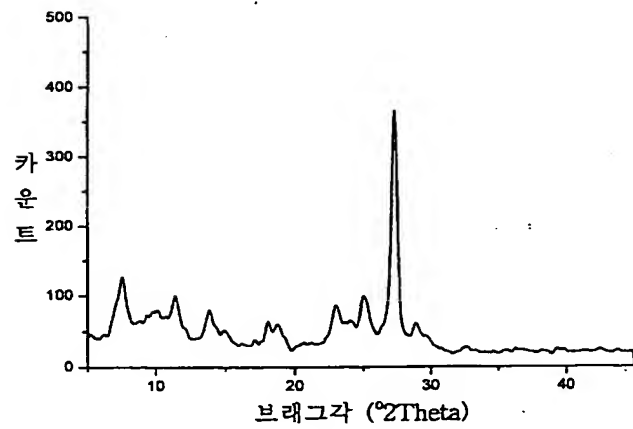
도면2



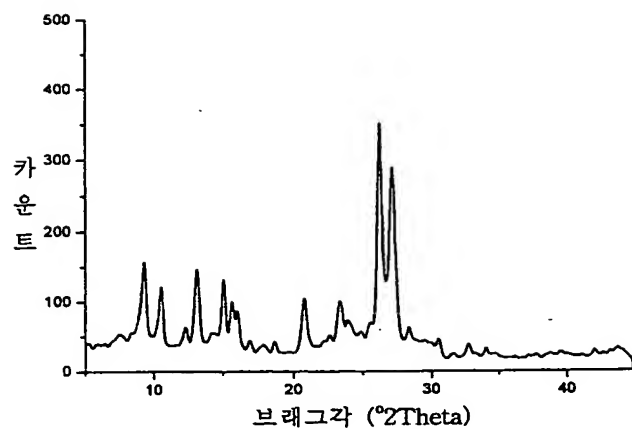
도면3



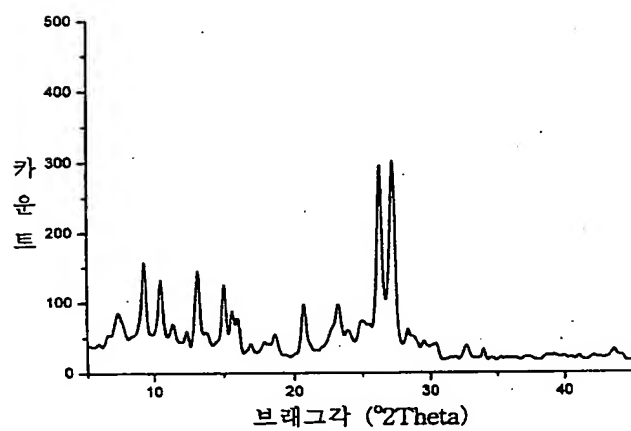
도면4



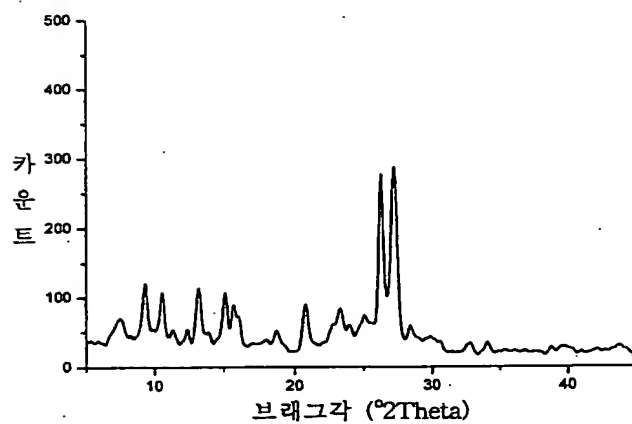
도면5



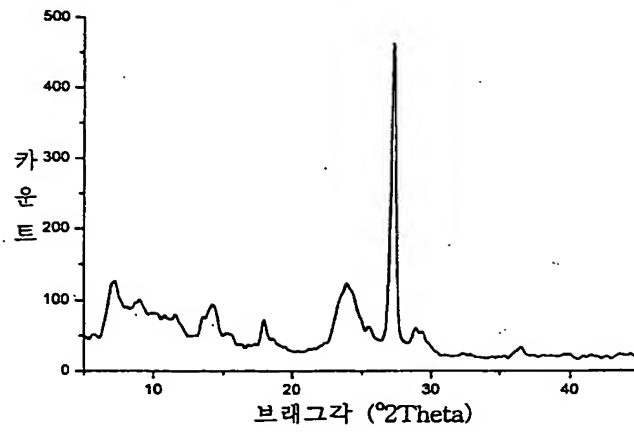
도면6



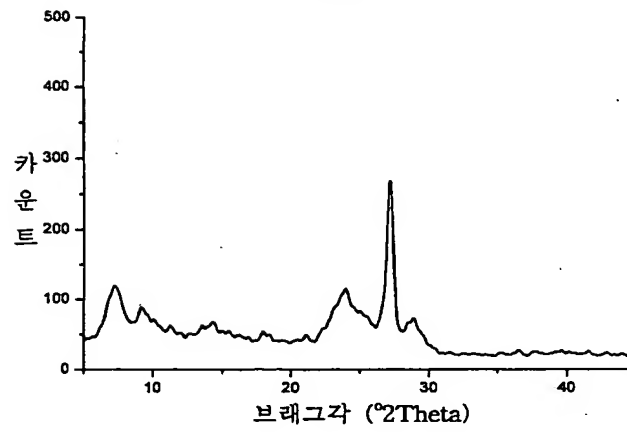
도면7



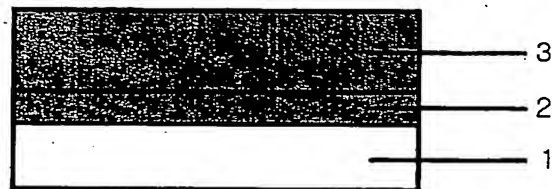
도면8



도면9



도면10





## DEED OF ASSIGNMENT

By and between :

- (1) PHTHALOS, a company duly organized and existing under the laws of the Republic of Korea whose registered head office is located at PuKyong Techno-Complex, #508, San 100, Yongdang-dong Nam-Ku, Busan-City, hereafter referred as "PHTHALOS"

of the one part,

and

- (2) DAEHAN SPECIALTY CHEMICALS Co. Ltd, a company duly organized and existing under the laws of the Republic of Korea whose registered head office is located at 383 Daejung-Ri, Onsan-Eup, Ulju-Gun, Ulsan City, hereinafter referred as "DSC"

of the other part,

It is hereby agreed as follows :

PHTHALOS assigns to DSC, who accepts, the entire right, title and interest in and to the patent applications listed in attachment, including all the corresponding titles derived or to derive therefrom and including all the priority rights derived therefrom.

Done in Brussels, in eight copies, this 16th day of September 2004

For PHTHALOS



J.-F. Serrier  
Authorized Officer

For DSC



J.-F. Serrier  
Authorized Officer

Attachment : List of patent applications

# List of patent applications

Applicant	Country	Application number	Application date	Publication number	Publication date
PHTHALOS	South Korea	10-2003-0005175	27/01/2003	10-2003-0022179 A	15/03/2003
PHTHALOS	South Korea	10-2003-0006507	03/02/2003	10-2003-0022831 A	17/03/2003
PHTHALOS	South Korea	10-2003-0030726	14/05/2003	10-2003-0058987 A	07/07/2003
PHTHALOS	South Korea	10-2003-0030727	14/05/2003	10-2003-0058988 A	07/07/2003
PHTHALOS	PCT	KR2004/001144	14/05/2004	-	-
PHTHALOS	South Korea	10-2003-0070059	08/10/2003	10-2003-0086508 A	10/11/2003
PHTHALOS	South Korea	10-2003-0070060	08/10/2003	10-2003-0086509 A	10/11/2003

## (12) Open Patent Official Report (A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

(11) Publication No 2003-0086508

G03G 5/04

(43) Publication Date 10/11/2003

(21) Application Number 10-2003-0070059

(22) Application Date 08/11/2003

(71) Applicant Phtalos(Corporation)

(72) Inventor J. H . Kyuen

K. S. JUENG

W. H. SON

S. S. PARK

J. S. SHIN

S. W. SONG

(74) Representative C&amp;S

*Inspection Demand :  
Existing*

(54) Manufacturing method for Oxy-Titanium Phthalocyanine' s charge generation &amp; from this cause new type Oxy-Titanium Phthalocyanine 's charge generator .

## Summary

This invention is about the product method of the electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine and this substance. 30-100 wt% Sulphuric acid and Oxy-Titanium Phthalocyanine crude are mixed the ratio of 100:1 ~ 1:1 and by using zirconic-ovoid or glass-ovoid as the shattering material, this mixture is shattered at -20~60℃, for 0.1-24hrs in the moistening shattering equipment and is giving the product method of the electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine and this substance which separates and removes the above shattering material from substance by using the menstruum and the electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine

According to this invention, we are able to product the high quality electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine, not using Tri-fluoro-acetic acid or Penta-fluro-propionic acid that are a high price and difficult to be treated,

*Representative Figure**Figure 2*

## Index word

Oxy-Titanium Phthalocyanine, sulphuric acid, the moisture shattering equipment, en electric charge substance, organic photo-electricity conductor

*A detailed statement**The simple description of a sketch*

Pic. 1- X-ray diffraction pattern of Oxy-Titanium Phthalocyanine crude

Pic. 2- X-ray diffraction pattern of Oxy-Titanium Phthalocyanine from the operating eq.1

Pic. 3- X-ray diffraction pattern of Oxy-Titanium Phthalocyanine from the operating eq.2

Pic. 4- X-ray diffraction pattern of Oxy-Titanium Phthalocyanine from the operating eq.3

Pic. 5- X-ray diffraction pattern of Oxy-Titanium Phthalocyanine from the comparing eq.1

Pic. 6- X-ray diffraction pattern of Oxy-Titanium Phthalocyanine from the comparing eq.2

Pic. 7- X-ray diffraction pattern of Oxy-Titanium Phthalocyanine from the comparing eq.3

Pic. 10- the cross sectional view of conductor drum from this invention to measure electric property of Oxy-Titanium Phthalocyanine

\* Description for the main sign of sketch

1 — Aluminum drum coated Oxide film

2 — Charge-generation layer

3 — Charge-transfer layer

The detailed description of invention

#### *Invention Objective*

##### *The invention technology and the traditional technology of the sphere*

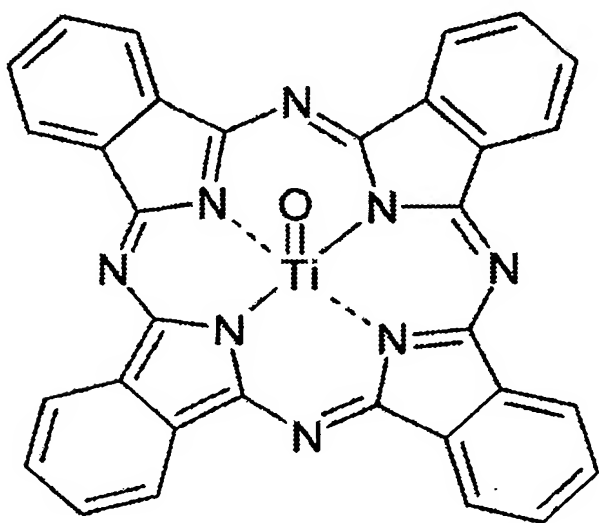
This invention is about the product method of the electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine, for more detail, Oxy-Titanium Phthalocyanine crude is mixed with sulphuric acid and using the moisture shattering equipment, is about the product method of the electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine and the new crystal electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine.

The photo-conductor which have the high photo-sensitivity on the field of visible ray, are extensively used a duplicator and printer. This photo-conductor was used that photo-layer which is main component as selenium, Zinc oxide, Sulfide cadmium and other inorganic electric charge substance, is spread on the conductivity materials. However, this inorganic electric charge substance are not satisfied for the photo-sensitivity, thermal stability, water-resisting, durability and other properties required for duplicator and printer. For example, photo-conductivity used by Sulfide cadmium is inferior for water-resisting and durability, photo-conductivity used by Zinc oxide has a problem for durability and also photo-conductivity used by selenium and Sulfide cadmium have the defect for limited producing and handling those.

To solve these problems of inorganic electric charge substance, various studies are going on. Among many inorganic electric charge substance, Oxy-Titanium Phthalocyanine is widely used for excellent durability and superior thermal stability.

Oxy-Titanium Phthalocyanine is composed with 1,2-dicyano-benzene or 1,3-di-imino-iso-indole for main raw materials and Titanium-tetrachloride or Tetra-alkoxy-titanium for Titanium under N-methyl-pyrrole, 1-chloronaphthalene or quiniline at 160-200°C, for 6-12hrs and pass by the refining process. This composed matter is crude, we called. There are method for using 1,2-dicyano-benzene and Titanium-tetrachloride in the Japan patent no. 62-256865, for using 1,3-di-imino-iso-indole and Tetra-alkoxy-titanium in the USA patent no. 4,971,877, for using 1,2- dicyano-benzene Tetra-butoxytitanium in Japan Thesis Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 1001-1005,(1995). These Oxy-Titanium Phthalocyanine crude are big particle and electrophotography property are poor so that not used for an electric charge substance. Consequently, as going through a adequate after-handling process, it is used as an electric charge substance that have high photo-sensitivity. The structural formula of Oxy-Titanium Phthalocyanine is chemical formula 1.

#### *Chemical formula 1*



In USA patent no. 5,164,493, after the composed Oxy-Titanium Phthalocyanine crude melt with mixed solution Tri-fluoro-acetic acid and dichloromethane, is crystallizing in the methanol and water solution and is giving producing method the electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine which have the x-ray diffraction peak at bragg angle  $7.2 \pm 0.2^\circ$ ,  $8.9 \pm 0.2^\circ$ ,  $14.3 \pm 0.2^\circ$ ,  $18.0 \pm 0.2^\circ$ ,  $23.9 \pm 0.2^\circ$ ,  $25.6 \pm 0.2^\circ$ ,  $27.3 \pm 0.2^\circ$ ,  $28.8 \pm 0.2^\circ$ ,  $29.4 \pm 0.2^\circ$  and  $36.4 \pm 0.2^\circ$ . However, this process is using Tri-fluoro-acetic acid and makes a great quantity of harmfulness gas and hard handling process phase is involved in and Tri-fluoro-acetic acid is expensive and it is cons for high product cost.

bragg angle,  $7.2 \pm 0.2^\circ$  ,  $9.1 \pm 0.2^\circ$  ,  $11.2 \pm 0.2^\circ$  ,  $13.5 \pm 0.2^\circ$  ,  $14.4 \pm 0.2^\circ$  ,  $24.0 \pm 0.2^\circ$  ,  $27.2 \pm 0.2^\circ$  및  $28.8 \pm 0.2^\circ$  . In this method, after Oxy-Titanium Phthalocyanine crude melt with large strong sulphuric acid (30-50 times vs. crude wt.), crystallize in the methanol and water solution. This method is used a large quantity sulphuric acid and neutralizing cost is too much and for that viscosity is going up because of melting crude at normal temp., there is limit for decreasing the consuming volume of sulphuric acid.

In USA patent no. 5,786,121, as composing Penta-fluoro-propionic acid with hydrogenated alkane or hydrogenated aromatic compound, adding aliphatic compound or aroma-sulfuric acid as additives, dissolving Oxy-Titanium Phthalocyanine crude, crystallizing in the methanol and water solution, is giving producing method the electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine. This process is using Penta-fluoro-propionic acid and makes a great quantity of harmfulness gas more over Tri-fluoro-acetic acid process and hard handling raw materials is used, cost is high and product cost is high and the risk ness of process is high.

Accordingly, in producing Oxy-Titanium Phthalocyanine for the electric charge substance, not using high cost and hard to handle materials as Tri-fluoro-acetic acid or Penta-fluoro-propionic acid, but using less expensive and manageable materials, the product method of Oxy-Titanium Phthalocyanine for the high-quality electric charge substance is required.

#### *The invention to achieve technical subject*

The objective of this invention is to offer the method to product the electric charge substance of the high quality Oxy-Titanium Phthalocyanine using the less expensive and easy to handle material.

Other objective of this invention is to offer the method to product the electric charge substance of the high quality Oxy-Titanium Phthalocyanine using upper method and to offer the photo-conductivity using the electric charge substance of the Oxy-Titanium Phthalocyanine

#### *The composition and function of invention*

According to a look of this invention, mixing the 30-100 wt% concentrated sulphuric acid with Oxy-Titanium Phthalocyanine crude (the ratio of 100:1 ~ 1:1), using zirconic-ovoid or glass-ovoid as the shattering substance at  $-20 \sim 60^\circ\text{C}$ , for 0.1-24hrs in the moisture shattering equipment, using by the menstrum, is giving the product method of the electric charge substance of the Oxy-Titanium Phthalocyanine.

According to other look of this invention, offer the electric charge substance of the Oxy-Titanium Phthalocyanine from upper method and offer the photo-conductivity using by the electric charge substance of the Oxy-Titanium Phthalocyanine.

Refer to below description.

This invention products the electric charge substance of the Oxy-Titanium Phthalocyanine, shattering by using the medium as zirconic-ovoid or glass-ovoid with the mixing materials which are the sulphuric acid and Oxy-Titanium Phthalocyanine crude.

This invention by the Oxy-Titanium Phthalocyanine crude would be the existing method on the sphere of technology. For example, Oxy-Titanium Phthalocyanine is composed with 1,2- dicyano-benzene or 1,3-di-imino-iso-indole for main raw materials and Titanium-tetrachloride or Tetra-alkoxy-titanium for Titanium under N-methyl-pyrrole, 1-chloronaphthalene or quiniline at  $160-200^\circ\text{C}$ , for 6-12hrs and pass by the refining process. Pic. 1 show the x-ray diffraction pattern of the Oxy-Titanium Phthalocyanine crude.

The sulphuric acid and Oxy-Titanium Phthalocyanine crude are mixed the ratio of 100:1 ~ 1:1. this sulphuric acid has 30-100 wt% concentration. If the concentration of sulphuric acid below 30 wt% or the mixing ratio of Oxy-Titanium Phthalocyanine crude is over 1:1, there would be problem that Oxy-Titanium Phthalocyanine is not melting in the sulphuric acid. Best ratio of sulphuric acid (50-60 wt%) and Oxy-Titanium Phthalocyanine crude is 50:1 ~ 10:1.

The moisture shattering equipments are stirring shatter as Art-knitter, sandmill or perlmill and ball-mill or vibrating mill.

As shattering, zirconic-ovoid or glass-ovoid are used as medium and also temp. is  $-20 \sim 60^\circ\text{C}$ . If temp. are below  $-20^\circ\text{C}$  or over  $60^\circ\text{C}$ , there would be problem that Oxy-Titanium Phthalocyanine is not melting in the sulphuric acid. The best condition are at  $0 \sim 25^\circ\text{C}$  for 0.1-24hrs and best time is 3-5hrs.

After shattering is completed, using the menstrum, the shattering substance is separated and removed. For example, the emstrum adds the ratio of 1:4 with the shattering substance and after filtering the slurry, dry it at  $40-80^\circ\text{C}$  for 3-20hrs. At this time, the pH of slurry soluble is progressing to neutrality (pH 7.0).

In this invention, using the menstrum are aliphatic alcohol as water, methanol or ethanol and aromatic alcohol as phenol, ketone as acetone, MEK or Tetra-hydropurine.

The electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine by method of this invention show the width peak bragg angle between  $6.8 \pm 0.2^\circ$  and  $10.0 \pm 0.2^\circ$ , especially, show the definite pt. at  $8.8 \pm 0.2^\circ$  and have the x-ray diffraction peak at  $2.2 \pm 0.2^\circ$ ,  $24.0 \pm 0.2^\circ$  and  $27.2 \pm 0.2^\circ$  or at bragg angle  $7.2 \pm 0.2^\circ$ ,  $9.2 \pm 0.2^\circ$ ,  $10.0 \pm 0.2^\circ$ ,  $11.3 \pm 0.2^\circ$ ,  $13.7 \pm 0.2^\circ$ ,  $17.8 \pm 0.2^\circ$ ,  $18.5 \pm 0.2^\circ$ ,  $23.0 \pm 0.2^\circ$ ,  $24.8 \pm 0.2^\circ$ ,  $27.2 \pm 0.2^\circ$  and  $28.8 \pm 0.2^\circ$  or at  $7.5 \pm 0.2^\circ$ ,  $11.4 \pm 0.2^\circ$ ,  $13.7 \pm 0.2^\circ$ .

above electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine is used as producing the photo-conductivity esp. the organic photo-conductivity.

In the below, this invention is descript in detail through comparing the operating eq. and the compare eq.

#### Operating eq. 1

zirconic-ovoid 720 ml is added to 0.5 gallon Art-knitter shattering equipment(Union Process, USA) and 70 wt% the sulphuric acid 300 ml and Oxy-Titanium Phthalocyanine crude 50g are added to the Art-knitter equipment. Temp. is steady below the normal temperature for 5hrs. After finishing shattering, water 2000ml added to the shattered substance and dissolve them and zirconic-ovoid is separated. After filtering the remained slurry, washing by water until the pH of the remained soluble is progressing to neutrality and finished Oxy-Titanium Phthalocyanine dries at 60°C in the oven and get the 48.8g electric charge substance of the Oxy-Titanium Phthalocyanine. X-ray diffraction pattern of this Oxy-Titanium Phthalocyanine shows pic. 2.

X-ray diffraction pattern of this Oxy-Titanium Phthalocyanine is measured under the below condition.

X-ray bulb : Cu

Cu K-  $\alpha$  wave length(Å): 1.54056

Voltage(kV): 40.0

Electric current(mA): 100.0

Start angle(\* 2Theta): 5.00

Stop angle(\* 2Theta): 45.00

스태핑 angle(\* 2Theta): 0.020

#### Operating eq. 2

In operating eq. 1, except that 1:1 mixed water and methanol as solvent at separating zirconic-ovoid, implementing the same as operating eq. 1, get the electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine, after drying, get 48.4g Oxy-Titanium Phthalocyanine and It's x-ray diffraction pattern shows pic. 3.

#### Operating eq. 3

In operating eq. 1, except that 7:3 mixed water and methanol as solvent at separating zirconic-ovoid, implementing the same as operating eq. 1, get the electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine, after drying, get 48.5g Oxy-Titanium Phthalocyanine and It's x-ray diffraction pattern shows pic. 4.

#### Compare eq. 1

70 wt% sulphuric acid 300ml add in beaker and stir it as maintaining below 10°C. Oxy-Titanium Phthalocyanine crude 50kg adds and stir for 5hrs. After finishing stirring, water 2000ml adds maintaining below 10°C and dissolving and filtering. Afterwards, washing by water until the pH of the remained soluble is progressing to neutrality and finished Oxy-Titanium Phthalocyanine dries at 60°C in the oven and get the 48.7g electric charge substance of the Oxy-Titanium Phthalocyanine. X-ray diffraction pattern of this Oxy-Titanium Phthalocyanine shows pic. 5.

#### Compare eq. 2

In compare eq. 1, except that 1:1 mixed water and methanol, implementing the same as compare eq. 1, get the electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine, after drying, get 48.6g Oxy-Titanium Phthalocyanine and It's x-ray diffraction pattern shows pic. 6.

#### Compare eq. 3

In compare eq. 1, except that 7:3 mixed water and methanol, implementing the same as compare eq. 1, get the electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine, after drying, get 48.6g Oxy-Titanium Phthalocyanine and It's x-ray diffraction pattern shows pic. 7.

#### Compare eq. 4

Oxy-Titanium Phthalocyanine crude 10g melts in the mixture of Tri-fluoro-acetic acid 20ml and dichloro-methane 80ml and stir for 15min. After stirring methanol 500ml and water 500ml are added and stir them for 45min. at normal temp. and leave alone for 25min. after leaving alone, remove top solution, adds methanol 400ml and stirs them for 1hr at normal temp. after finishing, filtering the slurry, washing twice by methanol 20ml, washing twice by water 20ml and washing water 100ml, methanol 40ml. As drying at 60°C, get 9.6g Oxy-Titanium Phthalocyanine and It's x-ray diffraction pattern shows pic. 8.

#### Compare eq. 5

Oxy-Titanium Phthalocyanine crude 10g melts in the 96 wt% sulphuric acid 500g at below 5°C and stir for 2hrs maintaining

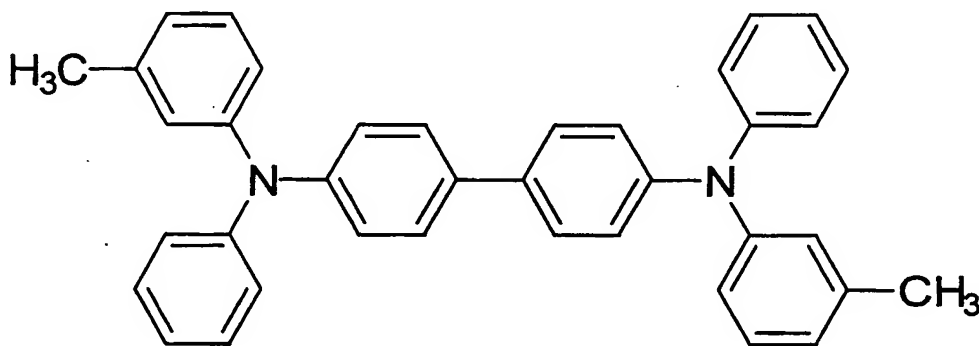
remained solution is neutrality(7.0). As drying at 60°C, get 9.5g Oxy-Titanium Phthalocyanine and It's x-ray diffraction pattern shows pic. 9.

#### TEST 1.

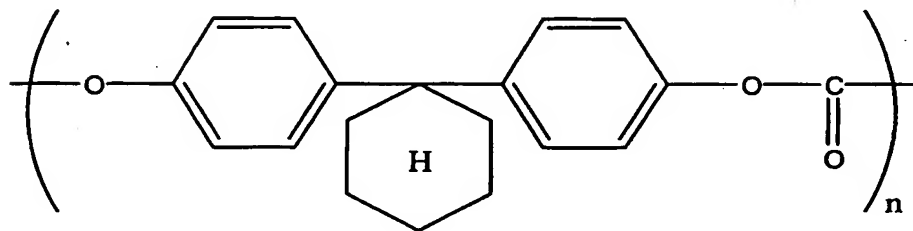
In operating eq. obtained Oxy-Titanium Phthalocyanine 2.0g was mixed with poly-vinyl-butene and together glass sphere(diameter 1mm,110g), dispersing for 5hrs in paint-dispersor, add to Tetra-hydropurine 150g,add to dispersing and it is Charge-generation layer's coating solution.

For preparing Charge-transfer layer's coating solution, 200g monochlorobenzene separately mixed with N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-benzidine(chemical formula 2)25g and poly(4,4'-cyclohexalidene-phenylene carbonate)( chemical formula 3) 25g.

Chemical formula 2



Chemical formula 3



and for manufacturing 20 $\mu$ m Charge-transfer, once more for 30mins drying .

Table 1 is result of using PDT-2000 (Quality Engineering Associates Inc, USA)

#### 1) Initial Surface electric potential (VDDP)

It was estimated to voltage When Photo-conductivity drum make a charge with electricity the corona electricity(-6.0kV).

#### 2) Closed Attenuation (DD5)

After drum make a charge with electricity the corona electricity(-700V), later 3 sec, measured for drum surface's electric-potential, and signed to per cent.

즉, DD5 = (surface's electric-potential(After 3sec)/Initial surface's electric-potential )x 100 (%)

#### 3) Sensibility (E50%)

After drum make a charge with electricity the corona electricity(-700V),it was estimated to monochromatic light's strength when was exposed to drum surface for reach to half of initial drum surface .

#### 4) Voltage Finish (VF)

After drum make a charge with electricity (-700V),it was estimated to surface's electric-potential when a wave length is 780nm and strength is 13 J/cm<sup>2</sup> under monochromatic light.

#### TEST 2 ~ 3

# TEST 4 ~ 8

In operating eq. 1-5, except that obtained Oxy-Titanium Phthalocyanine, implementing the same as compare eq. 1, following [Table 1] is conclusion.

[Table1] Electrophotography Property Result.

Test	Charge Generator	VDDP (V)	DD5 (%)	E50% ( J/cm <sup>2</sup> )	VF (V)
1	Operating eq. 1	-666	92.0	0.101	-64
2	Operating eq. 2	-682	90.2	0.108	-49
3	Operating eq. 3	-674	90.6	0.111	-54
4	Compare eq 1*	-502	70.1	0.508	-108
5	Compare eq 2	-602	79.1	0.378	-66
6	Compare eq 3	-619	81.2	0.412	-74
7	Compare eq 4	-600	62.0	0.130	-46
8	Compare eq 5	-627	75.1	0.185	-108

\* Corona electricity voltage is settled on 7.45KV.

## The invention's effectiveness

That is to say, according to using of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and wet crusher, not only reduced density of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> but also amount, so, reduced neutralizing cost for H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Also this invention, we are able to product the high quality electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine, not using Tri-fluoro-acetic acid or Penta-fluoro-propionic acid that are a high price and difficult to be treated.

## (57) Application range

### Application clause 1 .

30-100 wt% Sulphuric acid and Oxy-Titanium Phthalocyanine crude are mixed the ratio of 100:1 ~ 1:1 and by using zirconic-ovoid or glass-ovoid as the shattering material, this mixture is shattered at -20-60°C, for 0.1-24hrs in the moistening shattering equipment and is giving the product method of the electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine and this substance which separates and removes the above shattering material from substance by using the menstrum and the electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine .

### Application clause 2 .

A process according to claim 1.

Oxy-Titanium Phthalocyanine is composed with 1,2-dicyano-benzene or 1,3-di-imino-iso-indole for main raw materials and Titanium-tetrachloride or Tetra-alkoxy-titanium for Titanium under N-methyl-pyrrole, 1-chloronaphthalene or quiniline at 160-200°C, for 6-12hrs and pass by the refining process.

### Application clause 4 .

A process according to claim 1, Wherein Temp of Mixing & Crushing is -20 ~ 60°C.

### Application clause 5 .

A process according to claim 1, Wherein Hours of Mixing & Crushing is 0.1-24hr.

### Application clause 6 .

A process equipment according to claim 1, be composed with Sand-milling, Art-knitter & ball-milling.

### Application clause 6 .

A process equipment according to claim 1, Wherein wet crusher is as Art-knitter, sandmill or perlmill and ball-mill or vibrating mill .



crushed materials (ratio 1:4), filtering, and the sludge is washed by solvent, drying at 40-80°C (3-20hr).

#### Application clause 8 .

A process according to claim 1 or claim 7, the solvent is selected between water, methanol, ethanol which is composed of aliphatic alcohol, benzyl alcohol and ketone class which is composed of aliphatic alcohol, benzyl alcohol, acetone, MEK, Tetra-hydropurine.

#### Application clause 9 .

A materials-made according to claim 1, Oxy-Titanium Phthalocyanine' feature on X-ray diffraction are that Peaks widely appeared between  $6.8 \pm 0.2^\circ$  and  $10.0 \pm 0.2^\circ$  (Bragg angle), the top's peak shown on  $8.8 \pm 0.2^\circ$ , and the diffraction feature peaks shown on  $14.2 \pm 0.2^\circ$ ,  $24.0 \pm 0.2^\circ$  and  $27.2 \pm 0.2^\circ$ .

#### Application clause 10 .

A materials-made according to claim 1, Oxy-Titanium Phthalocyanine' feature on X-ray diffraction are that Peaks appeared on  $7.2 \pm 0.2^\circ$ ,  $9.2 \pm 0.2^\circ$ ,  $10.0 \pm 0.2^\circ$ ,  $11.3 \pm 0.2^\circ$ ,  $13.7 \pm 0.2^\circ$ ,  $17.8 \pm 0.2^\circ$ ,  $18.5 \pm 0.2^\circ$ ,  $23.0 \pm 0.2^\circ$ ,  $24.8 \pm 0.2^\circ$ ,  $27.2 \pm 0.2^\circ$  and  $28.8 \pm 0.2^\circ$ .

#### Application clause 11 .

A materials-made according to claim 1, Oxy-Titanium Phthalocyanine' feature on X-ray diffraction are that Peaks appeared on  $7.5 \pm 0.2^\circ$ ,  $11.4 \pm 0.2^\circ$ ,  $13.7 \pm 0.2^\circ$ ,  $14.8 \pm 0.2^\circ$ ,  $18.0 \pm 0.2^\circ$ ,  $18.8 \pm 0.2^\circ$ ,  $23.0 \pm 0.2^\circ$ ,  $25.1 \pm 0.2^\circ$ ,  $27.2 \pm 0.2^\circ$  and  $28.8 \pm 0.2^\circ$ .

#### Application clause 12 .

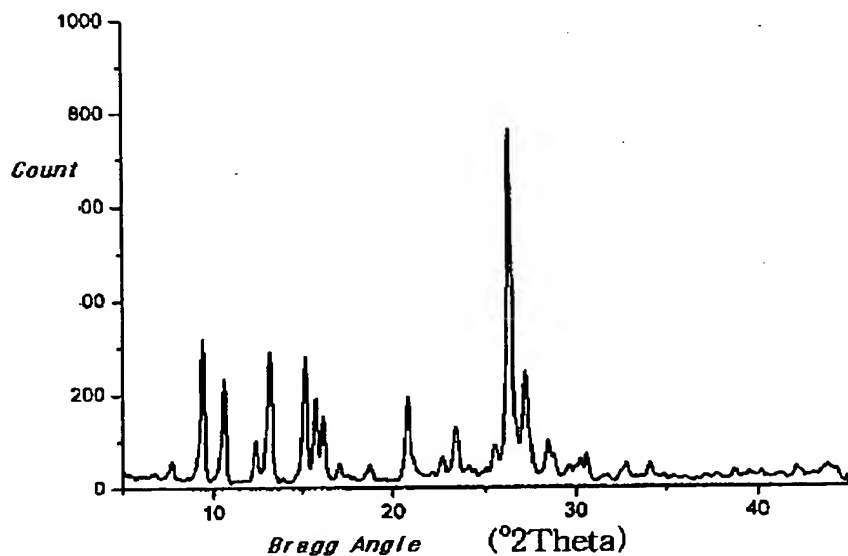
A process according to claim 9 or claim 11, Oxy-Titanium Phthalocyanine' feature on X-ray diffraction has a strong peak on  $27.2 \pm 0.2^\circ$ .

#### Application clause 13 .

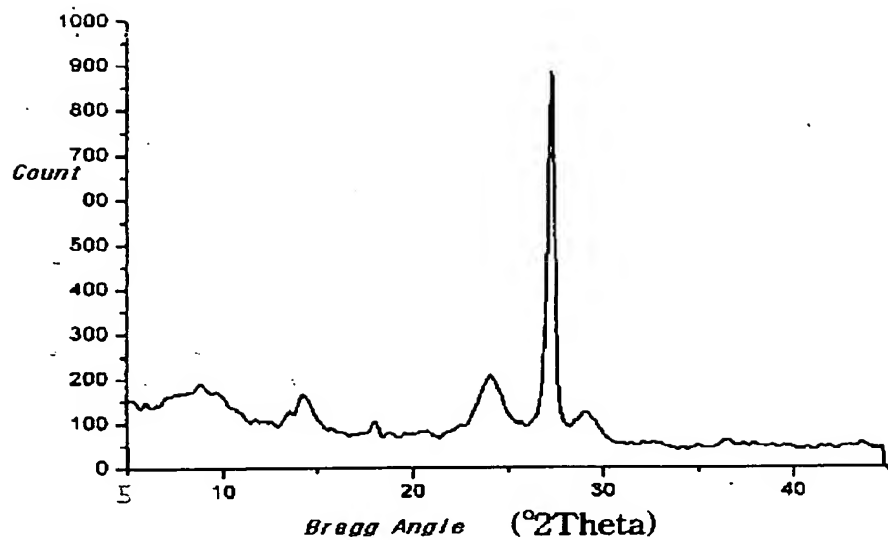
A process according to claim 9 or claim 11, Photo-conductivity made by Oxy-Titanium Phthalocyanine' charge substance.

#### Picture

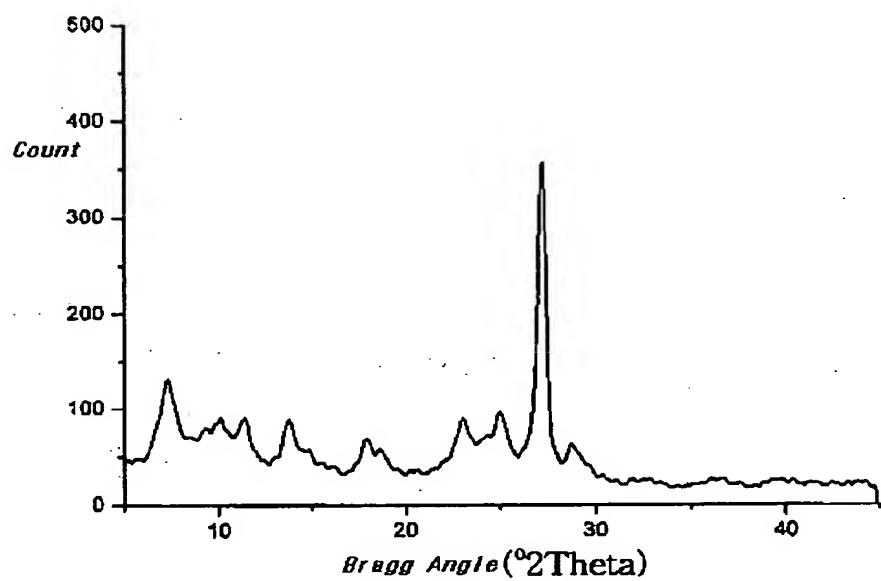
Picture 1



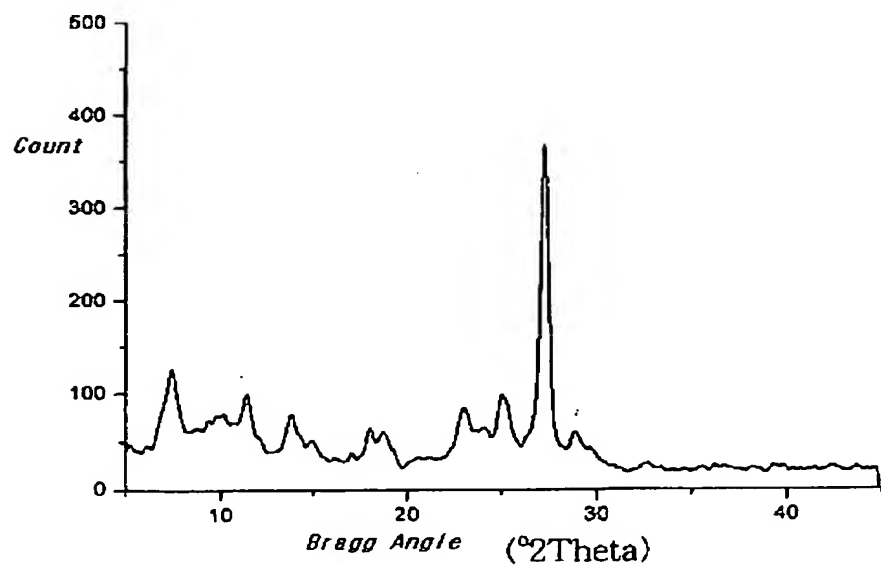
Picture 2



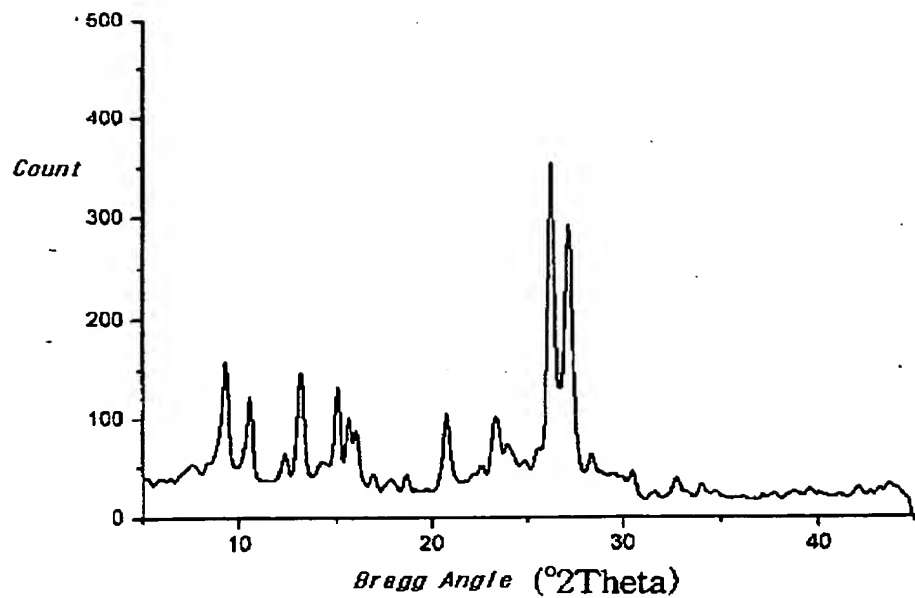
Picture 3



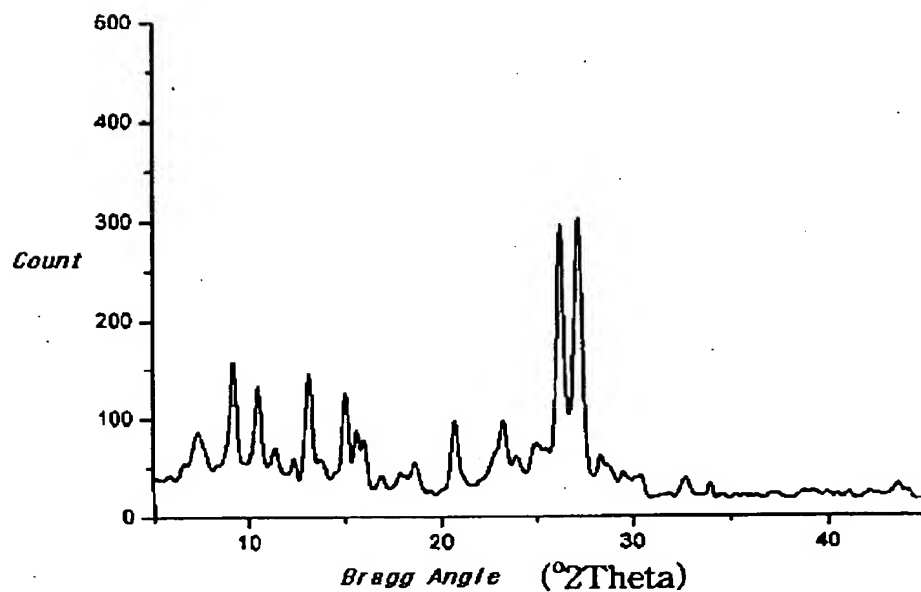
Picture 4



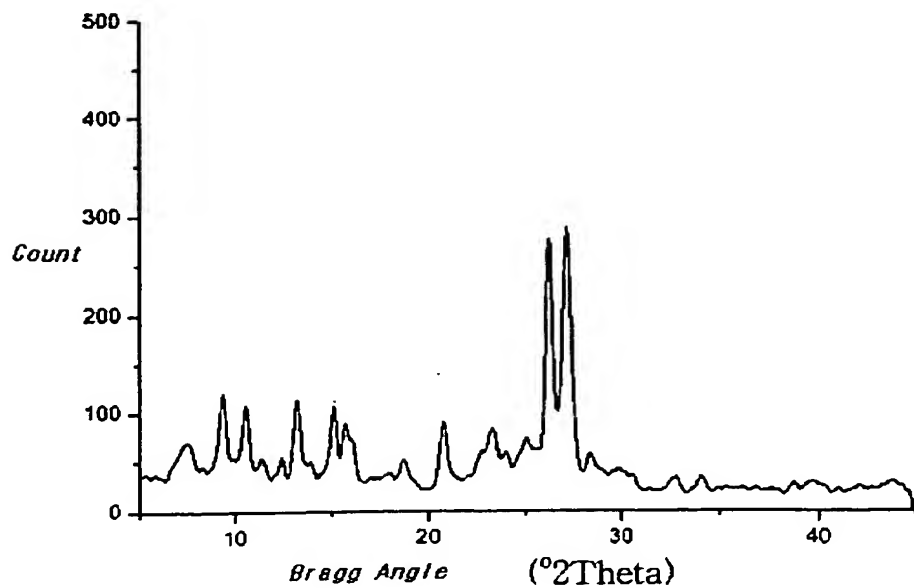
Picture 5

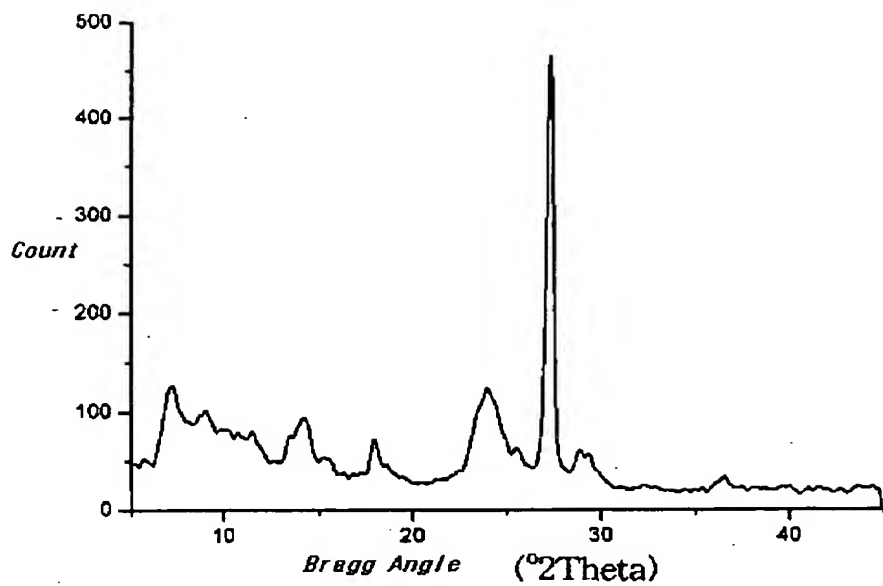


Picture 6

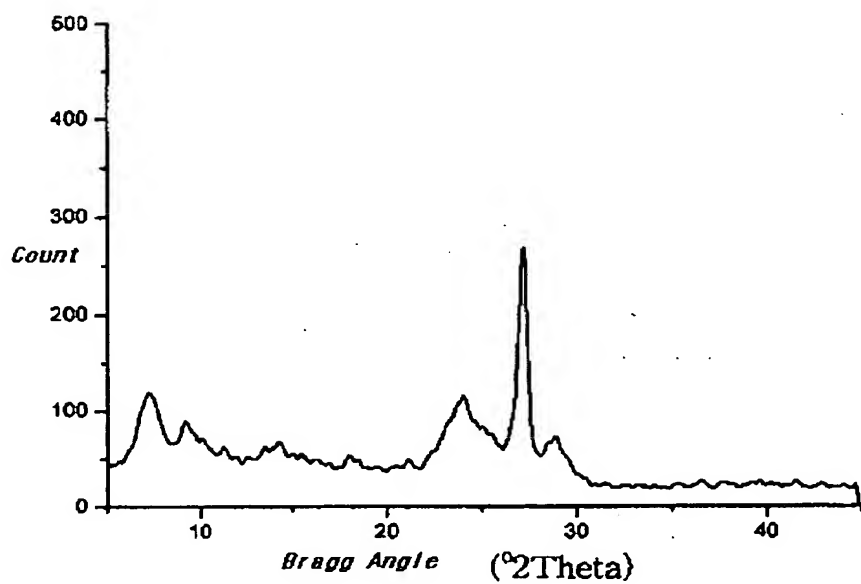


Picture 7

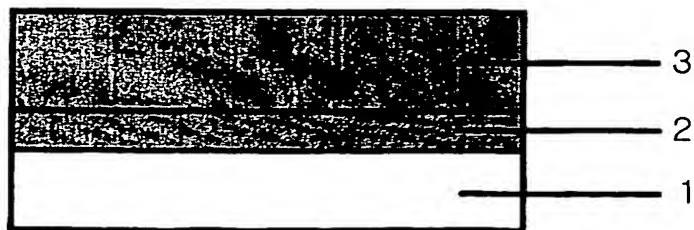




Picture 9



Picture 10



2/9 DWPX - (C) Thomson Derwent- image  
 CPIM Thomson Derwent  
 AN - 2004-559306 [54]  
 XA - C2004-204422  
 TI - Method for preparing oxytitanium phthalocyanine charge-generating material, and novel crystalline oxytitanium phthalocyanine charge-generating material obtained therefrom  
 DC - E12 G08 P84 S06  
 PA - (PHTH-) PHTHALOS CO LTD  
 - (DAEH-) DAEHAN SPECIALTY CHEM CO LTD  
 IN - JUNG GS; KWON JH; PARK SS; SHIN JS; SON UH; SONG SU; JUNG KS; SON WH; SONG SW  
 NP - 2  
 NC - 108  
 PN - KR2003086508 A 20031110 DW2004-54 G03G-005/04 1p \*  
 AP: 2003KR-0070059 20031008  
 - WO200533804 A2 20050414 DW2005-26 G03G-000/00 Eng  
 AP: 2004WO-KR02564 20041007  
 DSNW: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BW BY BZ CA CH CN CO CR CU  
 CZ DE DK DM DZ EC EE EG ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP  
 KE KG KP KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NA NI NO  
 NZ OM PG PH PL PT RO RU SC SD SE SG SK SL SY TJ TM TN TR TT TZ UA  
 UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW  
 DSRW: AT BE BG BW CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR HU IE  
 IT KE LS LU MC MW MZ NA NL OA PL PT RO SD SE SI SK SL SZ TR TZ UG  
 ZM ZW  
 PR - 2003KR-0070059 20031008  
 IC - G03G-000/00 G03G-005/04  
 AB - KR2003086508 A  
 NOVELTY - Provided is a method for preparing a high quality oxytitanium phthalocyanine charge-generating material used in a photoconductor, from a cheap and easily handled starting material.  
 - DETAILED DESCRIPTION - The method for preparing an oxytitanium phthalocyanine charge-generating material comprises the steps of: mixing sulfuric acid having the concentration of 0-100 wt% with an oxytitanium phthalocyanine crude material in the ratio of 100:1-1:1; grinding the mixture homogeneously in a wet grinding device by means of a zirconia bead or a glass bead as a grinding medium at -20 to 60 deg.C for 0.1-24 hours; and separating and removing the grinding medium from the ground product using a solvent. Particularly, the solvent is selected from the group consisting of an aliphatic alcohol, an aromatic alcohol, a ketone and a mixture thereof. (Dwg.1/10)  
 MC - CPI: E23 E27-B G06-F06  
 - EPI: S06-A01A S06-A01D  
 UP - 2004-54  
 UP4 - 2004-08  
 UE - 2005-26  
 UE4 - 2005-04

Search Strategy  
(Organization)(Phthalos Co., Ltd.)

142:269136

Prepg. oxytitanium phthalocyanine charge generating material for use as photoconductor.

Jung, Gi Seok; Kwon, Jong Ho; Park, Seong Su; Shin, Jun Sik; Son, U. Ho; Song, Seung Uk (Phthalos Co., Ltd., S. Korea). Repub. Korean Kongkae Taeho Kongbo KR 2003086508 A 10 Nov 2003, No pp. given (Korean). (Korea, Republic Of). CODEN: KRXXA7. CLASS: ICM: G03G005-04. APPLICATION: KR 2003-70059 8 Oct 2003. DOCUMENT TYPE: Patent CA Section: 74 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other Reprographic Processes) Section cross-reference(s): 76

Provided is a method for prepg. a high quality oxytitanium phthalocyanine charge-generating material used in a photoconductor, from a cheap and easily handled starting material. The method for prepg. an oxytitanium phthalocyanine charge-generating material comprises the steps of: mixing sulfuric acid having the concn. of 0-100% with an oxytitanium phthalocyanine crude material in the ratio of 100:1-1:1; grinding the mixt. homogeneously in a wet grinding device by a zirconia bead or a glass bead as a grinding medium at -20 to 60° for 0.1-24 h; and sepg. and removing the grinding medium from the ground product using a solvent. Particularly, the solvent is selected from the group consisting of an aliph. alc., an arom. alc., a ketone and a mixt. thereof.

#### Keywords

oxytitanium phthalocyanine charge photoconductor wet grinding zirconia solvent

#### Index Entries

Alcohols, processes

aliph.; prepg. oxytitanium phthalocyanine charge generating material for use as photoconductor

Alcohols, processes

aralkyl; prepg. oxytitanium phthalocyanine charge generating material for use as photoconductor

Photoconductors

Solvents

Ketones, processes

Glass beads

prepg. oxytitanium phthalocyanine charge generating material for use as photoconductor

Grinding (machining)

wet; prepg. oxytitanium phthalocyanine charge generating material for use as photoconductor

7664-93-9, processes

26201-32-1

1314-23-4, properties

prepg. oxytitanium phthalocyanine charge generating material for use as photoconductor

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED TEXT OR DRAWING~~
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ ~~LINE(S) OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT~~
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**